

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-128468

(43)Date of publication of application : 16.06.1986

51)Int.Cl.

H01M 6/18

21)Application number : 59-249280

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

22)Date of filing : 26.11.1984

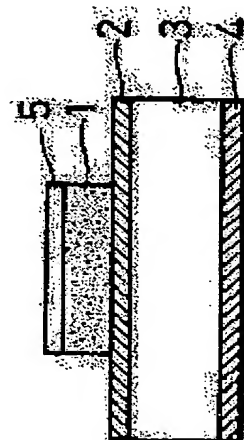
(72)Inventor : OTSUKA HIDEAKI  
OKADA TAKESHI  
YAMAJI AKIHIKO

## 54) SOLID ELECTROLYTE BATTERY

## 57)Abstract:

PURPOSE: To decrease internal resistance and make compact by forming a battery with a negative active material which supplies lithium ions, a solid electrolyte made of a compound indicated in  $\text{Li}_4(1-X)\text{Zn}_2\text{XGeO}_4$  and positive active material.

CONSTITUTION: A thin film 2 of a compound indicated in  $\text{Li}_4(1-X)\text{Zn}_2\text{XGeO}_4$  ( $0.09 \leq X \leq 0.4$ ) is formed on a positive substrate 3 prepared by sintering  $(\text{Cu}_{0.3}\text{Sc}_{0.1})_2\text{V}_2\text{O}_7$  by high-frequency sputtering as a solid electrolyte. A lithium metal foil serving as a negative electrode 1 is tacked on the thin film 2 and current collectors 4, 5 are arranged to form a lithium solid electrolyte battery. By forming the electrolyte 2 on the positive electrode 3 as a thin film, internal resistance of the battery is decreased. Since the thickness of the battery can be decreased, a compact, thin and light battery can be realized.



#### Claim 1

A lithium solid battery characterized by consisting of a negative electrode active material, a solid electrolyte consisting of a thin film of a compound represented by a general formula  $\text{Li}_{4(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ ), and a positive electrode active material.

Page 350, right lower column, line 7 – page 351, left upper column, line 3

#### Example 1

Fig. 1 shows a sectional view of an example of the present invention.

As a positive electrode material,  $(\text{Cu}_{0.5}\text{S}_{0.3})_2\text{V}_2\text{O}_7$  which has good electric conductivity and sintering property and has a good positive electrode characteristic. First, a sintered body of this positive electrode material was made by hot pressing. The sintered body was cut to a thickness of 0.5mm and this was polished to a mirror surface to form a positive electrode substrate 3 having a thickness of 0.5mm. On this substrate, an amorphous electrolyte thin film 2 having a composition of  $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{GeO}_4$  was deposited by high frequency sputtering to a thickness of 3000Å. On this thin film, a lithium metal foil was superposed as a negative electrode 1 to form a battery. As a positive electrode collector 4, an electric conductive paste (e.g., a gold paste) was coated or a gold sputtering film 4 was provided. As a negative electrode collector 5, a Ni sheet was laminated on the negative electrode 1. The electrode area was 0.2 cm<sup>2</sup>.

Page 351, left upper column, lines 4 – 10

#### Example 2

In the same manner as in Example 1, on the  $(\text{Cu}_{0.5}\text{S}_{0.3})_2\text{V}_2\text{O}_7$  substrate, a  $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{GeO}_4$  thin film was formed by high frequency sputtering, and the laminated was heat treated at 500°C for two hours to convert the electrolyte thin film to a crystalline thin film of  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  structure. In other respects, solid battery was made in the same manner as in Example 1.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-128468

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 6/18

識別記号

庁内整理番号

7239-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月16日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 固体電池

⑯ 特 願 昭59-249280

⑰ 出 願 昭59(1984)11月26日

⑱ 発 明 者 大 塚 秀 昭 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 岡 田 武 司 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 山 路 昭 彦 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

#### 明細書

発明の名称

固体電池

特許請求の範囲

(1) リチウムイオンを供給するための負極活物質と、一般式、

$\text{Li}_4(1-x)\text{Zn}_x\text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ )

で表される化合物の薄膜からなる固体電解質および正極活物質より構成されることを特徴とするリチウム固体電池。

発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明はリチウム固体電池、さらに詳しくはリチウムを主体とする負極を有する固体電池に関するものである。

(発明の背景)

近年、IC、LIS 化が著しい電子機器への電力供給源として小型、薄型、軽量で、かつエネルギー密度の高い電池が望まれており、負極活物質がリチウムであるリチウム固体電池が注目されている。固体電池においては、さらに液漏れの心配がない、保存性能が優れている等の利点があるが、固体電解質の導電率が水溶液、非水溶液(有機)電解質等の液体電解質に比較して小さく、電池の内部抵抗が非常に大きいという欠点がある。この点を解決するためにはリチウムイオン導電性のよい固体電解質が必要であり、鋭意検討されたが、充分満足できる固体電解質は得られていない。

また固体電池は、従来正極活物質粉末に導電剤を混ぜたものを正極とし、これに固体電解質粉末を重ねて加圧成形し、さらにLi箔を重ねて圧着することにより製造している。このため電池光栄要素が全て固体であることによる特徴が電池の小型、薄型、軽量化に充分生かされていない欠点があった。

## 〔発明の概要〕

本発明は上述の点に鑑みなされたものであり、固体電解質部分の抵抗の低減化および固体電池の小型薄型化を図った固体電池を提供することを目的とするものである。

したがって本発明によるリチウム固体電池は、リチウムイオンを供給するための負極活物質と、一般式、

$\text{Li}_{4-x} \text{Zn}_x \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ ) で表される化合物の薄膜からなる固体電解質および正極活物質より構成されることを特徴とするものである。

本発明による固体電池によれば、電解質部分を正極材料の上に薄膜形成することにより、電池の内部抵抗を小さくすることができ、電池の厚さも著しく低減できる。さらに薄膜形成により電池が構成されることにより、他の電子デバイスとの組合せも可能となり、その工業的価値が大きいという利点もある。

知られている。

上述の  $\text{Li}_{4-x} \text{Zn}_x \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ ) なる組成式で示される範囲の化合物については高周波スパッタ法や電子ビーム蒸着法などで薄膜形成し、その後熱処理することによりリシコン構造の多結晶薄膜が得られる。基板温度を100℃以下に、また比較的低電力でのスパッタや蒸着の場合熱処理を行わなければ、薄膜は非晶質になる。

上記固溶体形薄膜の導電性については、結晶質の薄膜の方が非晶質薄膜より高い導電率を示すが、本発明においては結晶質および非晶質のいずれもを使用できる。

また前述の一般式において、 $x$  は  $0.09 \leq x \leq 0.4$  の範囲にあるが、 $x$  が0.09より小さいと、熱処理を行った場合リシコン構造ではなくなり、リシコンが分解した組成の一つである  $\text{Li}_2 \text{GeO}_3$  になって、導電性が著しく低下するという欠点があり、一方  $x$  が0.4より大きいと、熱処理を行ったとき、 $\text{Li}_2 \text{ZnGeO}_4$  相になってしまい、やはり導電

## 〔発明の具体的説明〕

本発明をさらに詳しく説明する。

本発明によるリチウム固体電池は、上述のようにリチウムイオンを供給するための負極活物質と、一般式、

$\text{Li}_{4-x} \text{Zn}_x \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ ) で表される化合物の薄膜からなる固体電解質および正極活物質より構成されることを特徴とするものであり、電池構成要素が全て固体である電池である。

このような本発明のリチウム固体電池に用いた電解質薄膜の組成は、一般式、

$\text{Li}_{4-x} \text{Zn}_x \text{GeO}_4$  ( $0.09 \leq x \leq 0.4$ ) で示される。この  $\text{Li}_{4-x} \text{Zn}_x \text{GeO}_4$  は  $\text{Li}_4 \text{GeO}_4$  と  $\text{Li}_2 \text{ZnGeO}_4$  との固溶体であり、この中の一般式、 $\text{Li}_{14} \text{Zn} (\text{GeO}_4)_4$  は、特にリシコン (Lithium Super-Ionic Conductor の頭をとって LISICON と命名された) と呼ばれ、高い Li 導電性を有することが知られている。さらに、この構造は  $\gamma\text{-Li}_3 \text{PO}_4$  構造と同じ構造であることが

性が低下するからである。

非晶質薄膜の場合にあっても、Li濃度の高い方が導電性が高いが、やはりこの範囲を外れると導電率が低下する。

次ぎに実施例によって本発明の固体電池を説明する。

## 実施例1

第1図に本発明の一実施例の断面図を示す。

正極材料として導電性、焼結性が良く、Li電池としての正極特性の良好な  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Sc}_{0.5})_2 \text{V} \cdot \text{O}$  を用いた。まずホットプレス法により、この正極材料の焼結体を作製し、これを0.6mmの厚さに切断し、これを鏡面研磨して0.5mm厚の正極基板3とした。この正極基板3を用いてこの上に高周波スパッタ法により  $\text{Li}_{1.5} \text{Zn}_{0.5} \text{GeO}_4$  なる組成の非晶質電解質薄膜2を3000Åの厚さで付着させ、その上に負極1としてリチウム金属箔を重ねて電池を構成した。さらに正極側の集電極4として正極基板3の裏面に導電性ペースト（たとえば金ペー

スト)を塗布あるいは金のスパッタ膜4を設け、また負極側の集電極5としてはNi板をリチウム負極1上に積層した。極板面積は0.2 cm<sup>2</sup>とした。

#### 実施例2

実施例1と同様に(Cu<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基板の上にLi<sub>3</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>薄膜を高周波スパッタ法で形成した後、500℃で2時間熱処理を施すことにより電解質薄膜をリンコン層(γ-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>構造)の結晶質薄膜に変えた。その他は実施例1と同様に固体電池を作製した。

#### 実施例3

電解質薄膜形成方法として高周波スパッタ法の代わりに電子ビーム蒸着法を用いて、Li<sub>3</sub>ZnGeO<sub>4</sub>非晶質薄膜を(Cu<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基板上に作製し、それ以外は実施例1と同様な方法で固体電池を作製した。

#### 実施例4

第3図に示す。放電電流は1 μA、電流密度で5 μA/cm<sup>2</sup>とした。第3図中、a, b, c, d, eはそれぞれ実施例1～5の固体電池の放電曲線を示し、fは比較のためLi<sub>3</sub>ZnGeO<sub>4</sub>非晶質薄膜を用いて作製した固体電池の特性を示したものである。

本発明による固体電池は内部抵抗がいずれも1～10KΩの範囲であり、固体電解質部分の抵抗が薄膜化により小さくなっていることがわかる。

本実施例の中では、実施例1のLi<sub>3</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>非晶質薄膜を用いたものが最も良好な特性を示した。Li<sub>3</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>結晶質薄膜を用いた実施例2の場合、電解質薄膜の結晶化の際、基板である正極(Cu<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が同時に熱処理されて、鎮面仕上げの基板面に正極活性物質の結晶粒の大きさに凹凸ができるため、電解質薄膜に欠陥ができやすく、そのため放電途中で短絡したものと考えられる。これは電池作製における薄膜を厚くするなどの工夫や、より高温で作製する正極材料を用いることによって解決される。

第2図に示すような全薄膜型電池を作製した。石英ガラス基板6上に正極側集電極4としてPt-Pdのスパッタ膜を形成し、その上にさらに正極3としてCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>蒸着膜を形成し、更にその上に高周波スパッタ法により電解質2としてLi<sub>3</sub>ZnGeO<sub>4</sub>薄膜を形成した。このLi<sub>3</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>薄膜2上に負極薄膜1としてリチウムを蒸着するとともに、Ni薄膜を負極側集電極5として形成し、電池を形成した。

膜厚は正極側集電極4、正極3、電解質薄膜2、負極1の順にそれぞれ0.1、10、0.3、3 μmとした。

#### 実施例5

固体電解質として高周波スパッタ法によりLi<sub>2.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>GeO<sub>4</sub>なる組成の非晶質薄膜を作製し、実施例1と同様に固体電池を作製した。

実施例1～実施例5で述べた方法により作製した固体電池の電池特性を調べた。その放電特性を

#### (発明の効果)

以上説明したように本発明による固体電池は電解質部分を正極材料上に薄膜により形成することにより電池の内部抵抗を小さくすることができ、また電池の大きさも基板の厚みを加えても0.5 mm程度と非常に薄型になっており、小型軽量であるという利点がある。

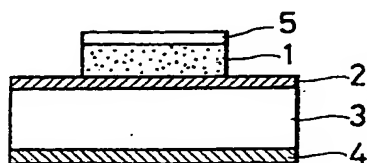
また薄膜形成によって電池が構成されることが、他の電子デバイスとの組み合わせも可能になり、その工業的価値は大きい。

#### 図面の簡単な説明

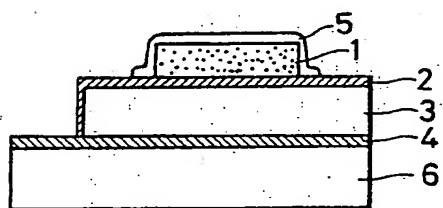
第1図は本発明による一実施例の固体電池の断面図、第2図は本発明による他の実施例の固体電池の断面図、第3図は実施例に記載した固体電池の放電特性を示す図である。

- 1 . . . 負極、 2 . . . 電解質薄膜、
- 3 . . . 正極、 4 . . . 正極側集電極、
- 5 . . . 負極側集電極、 6 . . . 基板。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

